

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2005年9月9日 (09.09.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/083006 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 101/00, B05D 7/24, C08K 3/20, 5/00, 5/5415, C09D 5/00, 5/02, 7/12, 183/02, 201/00

〒1080014 東京都港区芝五丁目33番8号 三菱化学  
株式会社内 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/003170

(74)代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1076013 東京都港区赤坂一丁目12番32号アーク  
森ビル13階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(22)国際出願日: 2005年2月25日 (25.02.2005)

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25)国際出願の言語: 日本語

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(26)国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(30)優先権データ:  
特願2004-054383 2004年2月27日 (27.02.2004) JP

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目33番8号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 田中 誠一郎 (TANAKA, Seiichiro) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP). 梅基友和 (UMEMOTO, Tomokazu) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP). 小林 博 (KOBAYASHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 沢井毅 (SAWAI, Takeshi) [JP/JP];

(54)Title: SILICON-CONTAINING LIQUID COMPOSITION

A1

(54)発明の名称: ケイ素含有液状組成物

WO 2005/083006

(57)Abstract: A silicon-containing liquid composition, which has a water concentration of 50 wt % or more and exhibits a transmittance of a light ray of 70 % or more, characterized in that said silicon-containing liquid composition can form a coating film on a substrate exhibiting a contact angle with water of 60 degrees or more. The application of the silicon-containing liquid composition on a substrate, that is, directly on the surface of a structure such as a building structure or a civil engineering construction or on an existing coating film can, by itself, improve coating functions such as stain resistance, weathering characteristics and the like, without the need for an under coating.

(57)要約: 下塗り塗装を必要とせず、基体上、すなわち、建築構造物、土木構造物等の構造物表面に直接又は既存塗膜の上に塗装するだけで、耐汚染性、耐候性等の塗膜機能を向上し得る塗料組成物を提供する。水の濃度が50重量%以上であり、光線透過率が70%以上であるケイ素含有液状組成物であって、該ケイ素含有液状組成物は、水の接触角が60度以上である基体上に造膜できる組成物であることを特徴とする、ケイ素含有液状組成物。

## 明 細 書

### ケイ素含有液状組成物

#### 技術分野

[0001] 本発明は、建築構造物、土木構造物、産業機器、交通標識等の表面に、塵埃や油性成分などが付着して汚れるのを防止したり、付着した汚れを降雨や拭き取り等で簡単に除去できる塗膜を形成するのに好適に用いられる液状組成物に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、建築構造物、土木構造物等の景観性が重要視されており、これら構造物表面の耐汚染性向上を目的とした各種の低汚染性塗装仕上げが行われる様になってきた。低汚染性塗装仕上げの方法としては、従来よりフッ素樹脂系塗料、アクリルシリコン樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料等の高耐候性有機系塗料を仕上げ塗装に用いることが行われている。

また近年、これらの塗料にアルキルシリケートを少量添加して、塗膜表面を親水性にすることで、塵埃や油性の汚染物質を付着し難くし、付着した場合でも降雨等で洗い流せるようにしている。さらに有機系塗料に比べ、一般的に耐候性、耐久性、耐薬品性、耐熱性等に優れた、オルガノポリシロキサンを主成分とした無機系塗料の開発も盛んであり、一部は実用化されている。

[0003] しかしながら、これらの仕上げ塗装をする場合、構造物等と塗膜との密着性を向上させる目的で、構造物等と仕上げ塗装との間に、一般に下塗り塗装、場合によっては中塗り塗装を行うことが必要であり、手間がかかるのは有機系塗料、無機系塗料に共通する問題である。また特に有機系塗料の塗膜は、砂塵、金属粉、雨(酸性雨等)や排気ガスの影響で汚染されやすく、景観性の低下が生じやすい。

[0004] また、有機系塗料にアルキルシリケートを少量添加した上塗り塗料は、保存中に粘度上昇を起し易く、更に塗膜もクラックが発生するなど塗膜物性に問題が生じやすく、取扱い及び塗装には注意を必要とする。無機系塗料についても、アルキルシリケートを少量添加した有機系塗料と同様に、塗料の保存安定性に問題があり、また塗装に際し加熱硬化を必要とするものが多く、更に厚く塗装するとクラックが発生し易いな

ど取扱い及び塗装には種々の問題を抱えているのが現状である。

[0005] また、これらの塗料は、揮発性の有機溶剤を多く含有しているため日本国消防法の危険物に該当し、安全に取り扱うには注意を必要とする。このように既存の上塗り塗料には、保存安定性、塗膜機能、さらには塗装時の作業性、安全性、環境負荷等の点で改良が望まれているのが現状である。

更に、オルガノシリケートの加水分解液を塗布することにより塗膜表面を親水性にして低汚染性を付与する方法も提案されているが(例えば特許文献1等参照)、溶剤成分为水／アルコール系であることと含有される $\text{SiO}_2$ 濃度が希薄なため、有機塗膜(皮膜)上ではハジキを起し易いという問題がある。

[0006] このハジキへの対策として表面張力調整剤などの添加も提案されてはいるが、実際には十分にハジキを防止できない。更にハジキを起きないように表面張力調整剤を多量に加えると、塗膜の水との接触角が大きくなり低汚染性が発現しにくくなる。

特許文献1:特開2000-327996号公報

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、既存の塗装被膜の有無にかかわらず、ハジキを起さずに親水性塗膜を形成することのできる塗料組成物を提供する事を目的とする。

##### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題に鑑み銳意検討を重ねた結果、下記に示す組成のケイ素含有液状組成物が、耐汚染性に富み、また汚染物が付着しても除去が容易である塗膜を与えることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、水の濃度が50重量%以上であり、光線透過率が70%以上であるケイ素含有液状組成物であって、該ケイ素含有液状組成物は、水の接触角が60度以上である基体上に造膜できる組成物であることを特徴とする、ケイ素含有液状組成物に存する。また、下記の成分(A)～(E)を配合して成り、成分(A)の濃度が $\text{SiO}_2$ 換算で6重量%以下であり、成分(C)の濃度が50重量%以上であることを特徴とするケイ素含有液状組成物に存する。

[0009] 成分(A) オルガノシリケートないしはそのオリゴマー

$\text{SiO}_2$  換算で100重量部

成分(B) 加水分解縮合触媒	0.1～10重量部
成分(C) 水	100～50000重量部
成分(D) 有機溶剤	100～50000重量部
成分(E) 水性樹脂成分	固形分として10～1000重量部

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、構造物表面に既存の塗膜の有無にかかわらず、親水性で、耐汚染性、耐候性等に優れた塗膜を形成することができる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、水の濃度が50重量%以上であり、光線透過率が70%以上であるケイ素含有液状組成物である。さらに、このケイ素含有液状組成物は、水の接触角が60度以上である基体上に造膜できる組成物である。

また、本発明に係るケイ素含有液状組成物は、上記性能を満たすものであれば特に制限されないが、例えば、以下に説明する成分(A)～(E)を必須成分とするものである。このものには更に必要に応じて成分(F)その他を配合することもできる。

成分(A)；

成分(A)は、オルガノシリケートないしはそのオリゴマー(以下、これらを総称してオルガノシリケートということがある。)、すなわちケイ素原子に酸素原子を介して有機基が結合した化合物である。オルガノシリケートとしては1つのケイ素原子に酸素原子を介して4個の有機基が結合したオルガノキシシラン、及びケイ素がシロキサン主鎖(Si—O)n)を形成しているオルガノキシシロキサンが挙げられる。

[0012] 酸素原子を介してケイ素に結合している有機基は特に限定されず、例えば直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、i-ブロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、オクチル基などが挙げられ、特に炭素数1～4のアルキル基が好適である。その他の有機基として、フェニル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基も挙げられる。成分(A)は相異なる二種以上の有機基を有していてもよい。

[0013] 本発明に係るケイ素含有液状組成物とした場合の溶解性、及び得られる塗膜の低汚染性機能の発現性の面から、成分(A)において酸素原子を介してケイ素に結合する有機基は、メチル基及び／又はエチル基が好ましく、最も好ましいのはメチル基である。

有機基が炭素数が4を超えるアルキル基の場合には、溶解性が低いため、本発明に係る液状組成物とするのに有機溶剤を多量に必要とし、液状組成物が日本国の消防法の危険物に該当するなど取扱上の問題が発生することが多い。また、炭素数が4を超えるアルキル基は加水分解性に乏しく、得られる塗膜を屋外暴露してもSiOH基の生成が著しく緩慢となり、低汚染性機能の発現性に乏しい傾向がある。

[0014] オルガノキシシランとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブロキシシラン、テトラフェノキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどが挙げられる。オルガノキシシロキサンとしては、これらのオルガノキシシランの加水分解縮合物が挙げられる。縮合度は特に限定されないが、好ましい範囲としては縮合度を表す示性式が下記で示されるものが挙げられる。

[0015]  $\text{SiO}_x(\text{OR})_y$

(式中、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $1.6 \leq y \leq 4$ であり、 $2x+y=4$ である。Rは有機基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。)

係数xは、シロキサンの縮合度を示すが、シロキサンが分子量分布を有する場合には平均の縮合度を意味する。x=0は、モノマーであるオルガノキシシランを表し、 $0 < x < 2$ は、これを部分加水分解縮合して得られる縮合物であるオリゴマーに該当する。x=2は、 $\text{SiO}_2$ （シリカ）に該当する。本発明で用いるオルガノシリケートの縮合度xは、 $0 \leq x \leq 1.2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0 \leq x \leq 1.0$ である。また、シロキサン主鎖は直鎖状、分岐鎖状、又は環状のいずれであってもよく、またこれらの混合物であってもよい。

[0016]  $x > 1.2$ のオルガノシリケートは縮合度が高く高分子量であり、粘度が高く、貯蔵時にゲル化し易くて安定性に乏しいため、使用が困難である。また、有機溶剤への溶解性が低いため、本発明に係るケイ素含有液状組成物を調製する際には有機溶剤を多量に必要とし、得られる組成物が日本国の消防法の危険物に該当するなど、取扱

上の問題が発生しやすい。

なお、示性式 $\text{SiO}_x(\text{OR})$ は、以下の方法で求めることができる。縮合度: $x$ は、 $\text{Si}-\text{NMR}$ を測定することによって容易に知ることができる。テトラメチルシラン(基準物質)のケミカルシフト値を0ppmとして、オルガノシリケートの場合は、ケミカルシフト値、-7.5—-120ppmの間に5群のピークを与える、それぞれQ0, Q1, Q2, Q3, Q4と称する。各ピークは、ケイ素原子の有するシロキサン結合の数に由来し、Q0はシロキサン結合の数が0のモノマー、Q1はシロキサン結合の数が1つ、Q2はシロキサン結合の数が2つ、Q3はシロキサン結合の数が3つ、Q4はシロキサン結合の数が4つの物を表す。これらの各ピークの面積比を求め、以下の式に従って計算することにより、縮合度: $x$ が求まる。シリカ( $\text{SiO}_2$ )の場合は $x=2$ となる。

[0017] 
$$x = A \times 0 + B \times 0.5 + C \times 1.0 + D \times 1.5 + E \times 2$$

$Q_0, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$ の各面積比を $A:B:C:D:E$ とする。ただし、 $A+B+C+D+E=1$ である。示性式中の係数 $y$ は $2x+y=4$ から求められる。なお、有機基として相異なる二種以上の基を有し、各々の有機基の結合量を求める場合には、 $\text{H-NMR}$ あるいは $^{13}\text{C-NMR}$ から容易に求めることができる。この場合、ケミカルシフトの同定が容易な方法を適宜選べばよい。

[0018] 本発明で用いるオルガノシリケートの好ましい具体例としては、例えばテトラメトキシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン及びこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。これらを2種以上組み合わせたものも使用できる。これらのオルガノシリケートのうち、テトラメトキシラン及びその部分加水分解縮合物が、加水分解反応性が高くシラノール基を生成しやすいことから、均一な液状組成物を調製するのに用いる有機溶剂量が少なくて済み、危険物に該当せず、かつ汚染防止効果が高い液状組成物を容易に得ることができるとため好適である。

[0019] なお、オルガノシリケートにおいては、有機基は酸素を介してケイ素に結合しているが、本発明に係るケイ素含有液状組成物中には、オルガノシリケート以外の有機ケイ素化合物、例えばケイ素に直接結合した有機基を有するケイ素化合物を含んでいて

もよい。このような化合物としては、例えば各種のシランカップリング剤等が挙げられる。その具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン化合物、及びこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。

[0020] さらに、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン化合物、及びこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。

[0021] さらに、メチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン等のクロロシラン化合物、及びこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。

[0022] さらに、3-メルカプトプロピルトリメチシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメチシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメチシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-3-トリメチシシリルプロピル-m-フェニレンジアミン、N, N-ビス[3-(メチルジメチシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N-ビス[3-(トリメチシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメチシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメチシラン、P-[N-(2-アミノエチル)アミノメチル]フェネチルトリメチシラン等が挙げられる。

[0023] 本発明に係るケイ素含有液状組成物中にこれらの有機ケイ素化合物を含んでいる場合には、その量は(A)成分であるオルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して通常はSi換算で50重量部以下である。好ましくは30重量部以下であり、20重量部以下であれば更に好ましい。これらの有機ケイ素化合物は、オルガノシリケートに比較して加水分解可能な官能基量が少なく、塗膜において汚染防止に寄与する度合いが著しく低いためである。なお、ハロゲン元素を含むケイ素化合物は、加水分解により、塩酸等の取り扱い困難な物質を生成することがあるため、環境上望ましくなく、多くともオルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対してSi換算で20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

[0024] 成分(B)；

成分(B)は加水分解縮合触媒であり、オルガノシリケートの加水分解縮合作用を有するものであればよい。より具体的には、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸。酢酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸、ギ酸、シュウ酸などの有機酸。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、有機アミン化合物などの塩基性化合物。ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクチエート、ジブチルスズジアセテート等の有機スズ化合物、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等の有機アルミニウム化合物、チタニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、チタニ

ウムビス(ブтокシ)ビス(アセチルアセトネート)、チタニウムテトラn-ブтокシド等の有機チタニウム化合物、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムビス(ブтокシ)ビス(アセチルアセトネート)及びジルコニウム(イソプロポキシ)ビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムテトラn-ブтокシド等の有機ジルコニウム化合物などの、オルガノシリケート以外の有機金属化合物又は金属アルコキシド化合物。ボロントリノルマルブトキシド、ホウ酸等のホウ素化合物などが挙げられる。

[0025] これらの触媒は、2種以上組み合わせて使用することもできる。本発明に係るケイ素含有液状組成物を、建築構造物、土木構造物、産業機器、輸送機器、交通標識等に塗布する場合、触媒による基体の腐食防止の点からは、有機金属キレート化合物又は金属アルコキシド化合物を用いることが好ましい。

触媒の添加量は、オルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して、0.1～10重量部であり、より好ましくは0.5～5重量部である。触媒量が0.1重量部未満では、ケイ素含有液状組成物の貯蔵安定性の低下が生じたり、得られる塗膜の低汚染性機能の発現性に乏しい。また、ケイ素含有液状組成物の貯蔵安定性及び塗膜機能の発現性から、触媒の添加量は0.1～10重量部で充分であり、10重量部を超える過剰の添加は必要ない。触媒の添加方法は任意であり、予めオルガノシリケートに溶解して用いてもよいし、水や溶剤に溶解して用いても差し支えない。触媒は通常は室温でオルガノシリケート、水ないしは溶剤と混合するだけで容易に溶解するが、溶解しにくければ加温しても構わない。

[0026] 成分(C)；

成分(C)である水の配合量は、オルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して、100～50000重量部であり、好ましくは500～25000重量部の範囲である。これは、一般にオルガノシリケートの有するオルガノキシ基を加水分解し得る理論水量よりも大過剰の量の水を配合することを意味する。これにより、オルガノシリケートの加水分解により生成したシラノール基が多量の水と共に存することとなり、シラノール基の縮合反応が抑制され、加水分解液の貯蔵安定性の向上が達成されていると考えられる。また、これによりアルコール等の有機溶剤の配合割合を下げることができる。さらに水を全体の50重量%以上とすることで引火点を上げることができ、非危険物とすること

ができる。

[0027] 水の添加量が、オルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して100重量部未満の場合、得られるケイ素含有液状組成物中のSi含有量が高くなりすぎ、保存時にゲル化し易くて貯蔵安定性が問題となる上、塗膜の汚染防止効果も低い。逆に50000重量部を超えると、得られるケイ素含有液状組成物中のSi含有量が少なすぎ、かつ造膜性が低下してハジキを生じ易く、低汚染性機能に優れた塗膜の形成が困難である。

[0028] 本発明で用いる水には特に制限はなく水道水でよいが、ケイ素含有液状組成物の用途によっては脱イオン水、超純水を用いるのが望ましいこともある。例えば、塗装の対象が酸により特に腐食しやすい軟鋼、銅、アルミニウム等である場合や、耐熱性被膜、耐湿性被膜、耐薬品性被膜、耐バリア性被膜、電気絶縁性被膜等の形成が要求される電気、電子材料用途に用いる場合は、脱塩水を用いるのが好ましい。さらに半導体等のように不純物の混入が望ましくない場合は、超純水を用いるのが好ましい。

[0029] 成分(D)；

成分(D)の溶剤としては均一な液状組成物を与えるものであればよい。一般には水溶性の有機溶剤、例えばアルコール類やグリコール誘導体が用いられるが、エステル類、ケトン類、エーテル類なども使用することができる。また、少量であれば炭化水素類を他の有機溶剤と併用することもできる。アルコール類としては例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、インブタノール等の低級アルキルアルコールや、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の低級アルキレングリコールが挙げられる。

[0030] グリコール誘導体としては例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメ

チルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0031] 炭化水素類としては例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ケロシン、n-ヘキサン等が使用でき、エステル類としては例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル等が使用できる。また、ケトン類としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等が使用でき、エーテル類としては、エチルエーテル、ブチルエーテル、メキシエタノール、エトキシエタノール、ジオキサン、フラン、テトラヒドロフラン等が使用できる。これらの溶剤のうち、アルコール類、特にメタノール、エタノール、イソプロパノール等の炭素数1～3の1価アルコール、グリコール誘導体のプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルが取扱が容易であり、本発明に係るケイ素含有液状組成物とした場合の貯蔵安定性がよいとともに、得られる塗膜の低汚染性機能の発現性の面から好ましい。

[0032] 溶剤の配合量は、オルガノシリケート100重量部( $\text{SiO}_2$ 換算)に対して、100～5000重量部であり、好ましくは200～10000重量部の範囲である。有機溶剤の配合量が、オルガノシリケート100重量部( $\text{SiO}_2$ 換算)に対して100重量部未満の場合、オルガノシリケートと触媒及び水の均一溶解が困難となる。逆に、50000重量部を超えては、得られるケイ素含有液状組成物中のSi含有量が少なすぎ、造膜性が低下して、低汚染性機能に優れた塗膜の形成が困難になると共に、日本国消防法の危険物に該当する可能性が大きくなる。なお、成分(D)の溶剤には、オルガノシリケートが加水分解して生成したアルコールも含まれる。

[0033] 成分(E)；

成分(E)は、水性樹脂成分である。具体的には水分散性樹脂、すなわち水性エマルジョンや、水溶性樹脂等が挙げられる。

水性エマルジョンとしては、(メタ)アクリル樹脂系エマルジョン、ステレンーアクリル樹脂系エマルジョン、アクリルシリコン樹脂系エマルジョン、フッ素樹脂系エマルジョン、ウレタン樹脂系エマルジョン、ウレタンーアクリル樹脂系エマルジョンなどが挙げられる。また、水溶性樹脂としてはポリビニルアルコール(PVA)、エチレンビニルアルコー

ル共重合樹脂(EvOH)、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアセタール、水溶性アクリル樹脂等が挙げられる。

[0034] (メタ)アクリル樹脂系エマルジョンとしては、(メタ)アクリル系单量体の単独重合体エマルジョンや共重合体エマルジョン、(メタ)アクリル系单量体及びこれと共に重合可能な他の单量体との共重合体エマルジョンなどが挙げられる。

(メタ)アクリル系单量体とは、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステル化合物をいい、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、シクロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、架橋性を有する(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

[0035] (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどが挙げられる。

シクロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリルシクロヘキシル、イソボルニル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0036] (メタ)アクリル酸系アルコキシアルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸2メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2ブロキシエチルなどが挙げられる。

架橋性を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸アリル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0037] なお、本明細書で「(メタ)アクリル」とは「アクリルまたはメタクリル」を意味する。

(メタ)アクリル系单量体と共に重合可能な他の单量体としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン等の芳香族炭化水素系ビニル单量体、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸やその酸無水物、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等のスルホン酸含有ビニル单量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン等の塩素含有不飽和化合物、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル等の水酸

基含有アルキルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル等のアルキレングリコールモノアリルエーテル、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の $\alpha$ オレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリルビニルエーテル等のビニルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル等のアリルエーテル等が挙げられる。

[0038] アクリルシリコン樹脂系エマルジョンとしては、ケイ素含有アクリル系单量体の単独重合体エマルジョン又は共重合体エマルジョン、ケイ素含有アクリル系单量体、及びこれと共に重合可能な他の单量体とのラジカル重合により得られる共重合体エマルジョン等が挙げられる。

ケイ素含有アクリル系单量体としては、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の加水分解性シリル基含有ビニル系单量体等が挙げられる。

[0039] ケイ素含有アクリル系单量体と共に重合可能な他の单量体としては、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用し得るとして例示した单量体を使用できる。

フッ素樹脂系エマルジョンとしては、フッ素含有单量体の単独重合体エマルジョン又は共重合体エマルジョン、フッ素含有单量体及びこれと共に重合可能な他の单量体とをラジカル共重合により得られる共重合体エマルジョン等が使用できる。

[0040] フッ素含有单量体としては、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のようなフルオロオレフィン、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーグルオロシクロヘキシリル(メタ)アクリレート等のフッ素含有(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0041] ウレタン樹脂系エマルジョンとは、本発明に係るケイ素含有液状組成物で形成される塗膜中にウレタン結合を与えるエマルジョンを総称し、液状組成物中で既にウレタン結合を有する物でもよく、また塗膜形成後の反応によりウレタン架橋を形成する物

でもよい。

具体的にはウレタン結合を有する重合性单量体を他の共重合可能な单量体と共に重合する方法、ウレタン結合を有する水性樹脂の存在下に重合性不飽和单量体を重合する方法、反応基を有する水性ウレタン樹脂と該反応基と反応する事ができる基を含むエマルジョンとを混合する方法等によって得られるエマルジョンが挙げられる。

- [0042] 市場で入手し得る水分散性樹脂としては、ダイセル化学工業社のアクアブリッド903、アクアブリッドTT-103、アクアブリッドCS-175、アクアブリッド4790等のアクリル樹脂系エマルジョン、アクアブリッド950等のウレタンーアクリル樹脂系エマルジョンが挙げられる。これらのうち、ウレタン樹脂系よりもアクリル樹脂系の方が好ましく、特にアクアブリッドCS-175と4790が好ましい。
- [0043] ウレタン樹脂系のエマルジョンは、系内にアルコールが一定量以上存在すると沈殿物が発生する事がある。

市場で入手し得る水分散性樹脂には通常造膜助剤が含まれているが、成分(E)は造膜助剤を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。なお造膜助剤とは、以下の機能を有するものである。すなわち、水分散性樹脂は乾燥過程において連続膜を形成するが、水分散性樹脂の最低造膜温度(MFT)が塗装作業温度以上であると、水分散性樹脂は造膜不良により連続膜を形成できない。低温域での造膜を可能にするためには、ベース樹脂のTgを低くし、MFTを低温域に調整することが必要であるが、高硬度な膜物性が要求される場合には、Tgの高いベース樹脂を使用する必要がある。このような場合には、造膜助剤として揮発性有機化合物を添加することで、Tgの高いベース樹脂を用いても目的とする膜を形成させる事ができる。

- [0044] また、水分散樹脂組成物は水媒体であるため、低温(0°C以下)領域で凍結する。寒冷地においては、0°C以下の長期保管や塗装作業が有るため、低温域での凍結防止や凍結融解安定性を向上させる目的で、エチレングリコールやプロピレングリコールのような低揮発性有機化合物を意図的に添加する方法が一般的である。この様な目的で用いられる造膜助剤としては高沸点、低揮発性のものが好ましく、例えば、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ベンジルアセテート、2

, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート(商品名 テキサノールCS-12 チッソ社製)、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、ベンジルアルコールが挙げられる。

[0045] 成分(E)の水溶性樹脂としてはポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、エチレン-ビニルアルコール、ポリビニルアセタール等が挙げられ、具体的には日本合成化学工業社のソアノールD2908、ゴーセファイマーZ、ゴーセノールN、ゴーセノールA、ゴーセノールG、積水化学工業社のエスレックKX-5、エスレックKW-10等が挙げられる。

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、均一溶液であり、通常ゲル化していない。また、光線透過率は70%以上である。なお、光線透過率は、次のように測定したものとをさす。日立製作所製 U-1000型日立レシオビーム分光光度計を用い550nmの波長で1cmの石英セルに試料を充填し透過率を測定する。この時、蒸留水での透過率を100%として補正する。

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、これを塗工して得られる塗膜が低汚染性であることが特徴であり、3ヶ月間、JIS Z2381直接暴露試験法に従って暴露試験を行った場合に、白色度変化( $\Delta L$ )が5以下、更には4以下の低汚染性透明塗膜を形成することができる。

なお、本発明における暴露試験の際の暴露角度は、水平面から60度である。また、白色度変化( $\Delta L$ )の測定方法は次の通りである。測定装置は、日本電色社製 カラーチェッカー NR-1を用いる。標準白色板(日本電色社製 Calibration Board C/ $2^\circ$  X=85. 32, Y=87. 08, Z=99. 35D65/ $10^\circ$  X=82. 50, Y=87. 07, Z=90. 17)を用いて校正した後、実暴露試験に供する前の塗膜のL値を測定し、標準白色板との明度差(L<sub>0</sub>)を求める。そして、暴露試験後に再びL値を測定して標準白色板との明度差(L)を求め、 $\Delta L = |L_0 - L|$ を算出する。

[0046] 本発明に係るケイ素含有液状組成物は、親水性の塗膜を形成する。塗膜の親水性は、水の接触角を指標として表示することができる。水の接触角とは水滴を塗膜表面に載せた場合に、水滴と塗膜とのなす接触角である。

一般に塗膜と水の接触角が $60^\circ$ よりも大きいと、雨水が塗膜表面を流れる場合に、

特定の場所のみを流れ、塗膜全体の洗浄が困難になり、雨スジ汚れが付着し易く、低汚染性とは言い難いが、本発明に係るケイ素含有液状組成物は、水との接触角が60°以下の塗膜を容易に形成することができ、組成を調整することにより50°以下の塗膜を形成することも容易である。

また、本発明に係るケイ素含有液状組成物により得られる塗膜は、通常、無色透明である。

[0047] 本発明に係るケイ素含有液状組成物は、前述した成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)を本発明の組成範囲内で均一混合することにより製造することができる。例えば、混合槽や混合機など適宜の混合容器を用いて、室温で成分(A)～(E)を逐次仕込み、攪拌、回転、振動等の混合操作を行い、均一なケイ素含有液状組成物とすればよい。

[0048] なお、本発明に係る液状組成物が形成する塗膜の親水性はシラノール基によるものであり、かつ塗膜は親水性であることで耐汚染性を発揮するので、塗膜は初期からシラノール基を多く有する形態であるのが好ましい。そのためには液状組成物の成分(A)そのものがシラノール基を多量に有するものであるのが好ましい。このような液状組成物は、例えば成分(A)、(B)、(C)、さらに場合によっては(D)成分も予め混合した上、加熱して(A)成分の加水分解縮合を促進したのち、成分(E)を添加して最終組成物とすることにより得ることができる。なお、この場合、成分(A)、(B)に成分(C)、(D)の一部のみを混合して成分(A)の加水分解縮合を行い、次いでこれに成分(C)及び(D)の残部を添加するようにしてもよい。

本発明に係る液状組成物の好ましい製造法の一つでは、先ず成分(A)～成分(D)を、成分(A)の濃度がSiO<sub>2</sub>換算で2～6重量%となるように、成分(C)及び成分(D)の一部を残して配合して成分(A)を加水分解縮合させる。次いでこれに残りの成分(C)や成分(D)を加えて2重量倍以上に稀釀し、かつ更に成分(E)や成分(F)を加えて所望のケイ素含有液状組成物とする。

[0049] 本発明に係るケイ素含有液状組成物には、表面張力低下剤(以下、これを成分(F)といふことがある。)も加えることができる。表面張力低下剤は、細かく分類すると多くの種類があるが、およそ(1)アクリル系、(2)ビニル系、(3)シリコーン系及び(4)フッ

素系の4種に分けることができる。本発明ではこれらのいずれも使用可能である。成分(F)の配合量はケイ素含有液状組成物中に0.1～2重量%、好ましくは0.3～1重量%で十分である。成分(F)のなかでも、表面張力低下能力はシリコーン系及びフッ素系が一般的に強く、アクリル及びビニル系はリコート性等の問題が極めて少なく上／中塗り両方で使用できる利点がある。市場で入手し得る成分(F)としてはELEMENTIS JAPAN社のダプロW77、ダプロU-99、ダプロW95HS等が挙げられる。

[0050] 本発明に係るケイ素含有液状組成物には、常用の塗料に添加する助剤である顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、艶消し剤、可逆剤、消泡剤、密着性向上剤、防腐剤、防藻剤、防菌剤、防臭剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。これらの添加剤の配合量は、目的とする添加剤の効果が発現する添加量であれば特に制限はないが、本発明に係るケイ素含有液状組成物中に0.01～10.0重量%、好ましくは0.01～1.0重量%となる添加量で十分である。

[0051] 成分(F)の配合方法は限定されず、成分(A)～(E)全てを配合して調製したケイ素含有液状組成物に添加してもよいし、成分(F)が溶解または分散しやすいアルキルシリケート、水、有機溶剤等の各々の成分に添加して用いてもよい。

本発明に係るケイ素含有液状組成物中のオルガノシリケートの濃度は、 $\text{SiO}_2$ 換算で、6重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.2～5重量%である。なお、オルガノシリケートの濃度の下限は、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度で0.1重量%である。この濃度未満では、これを用いて形成される塗膜の低汚染性が発現し難い。逆に、オルガノシリケートの濃度が $\text{SiO}_2$ 換算濃度で6重量%を越えるものは、その濃度が高いため保存時にゲル化し易く、貯蔵安定性が問題となる傾向にある。

[0052] 本発明に係るケイ素含有液状組成物は、成分(C)の濃度が50重量%以上、好ましくは80重量%以上、更に好ましくは90重量%以上である。これは有機溶剤成分を低減し、塗工時の揮発成分を抑制すると共に、オルガノシリケートの加水分解を可能な限り促進して、塗膜形成時に十分な量のシラノール基を確保し、塗膜表面を親水性に保つためである。塗膜表面が親水性で有れば、付着した汚れが降雨によって洗い流され易くなり、表面に自己洗浄性を付与することができる。なお、オルガノシリケート

の加水分解で消費される水の分量は微量であるため、成分(C)である水の仕込み量と、ケイ素含有液状組成物中の水分量はほぼ同じである。

[0053] 一方、成分(D)の有機溶剤は50重量%未満、好ましくは20重量%未満、更に好ましくは10重量%未満である。

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、塗工乾燥したときの膜中のケイ素濃度が  $\text{SiO}_2$  換算で40～90重量%であるのが好ましい。この濃度が45～85重量%、特に50～80重量%であれば更に好ましい。なお、乾燥膜中のケイ素濃度は以下のようにして求める。

[0054] 乾燥膜中ケイ素濃度(%) = ケイ素含有液状組成物中の  $\text{SiO}_2$  換算の Si 量(g) / (ケイ素含有液状組成物中の  $\text{SiO}_2$  換算の Si 量 + 成分(E)の固形分量(g)) × 100

乾燥膜中のケイ素濃度が90%以上の場合、ガラス基材への密着性は特に問題ないものの、有機塗膜上(例えば一般のペイントの塗膜上、樹脂基材上など)でのハジキが大きく、均一な塗膜を得ることが困難になる。一方、40%を下回ると塗装性は良いが、オルガノシリケートの加水分解縮合物、すなわちシラノール基を多量に有するシリカ微粒子の濃度が低く、親水性が発現しない。

[0055] 本発明に係るケイ素含有液状組成物は保存安定性に優れており、例えば密閉下で50°C × 40日の貯蔵安定性試験でもゲル化に至らず、調液初期の塗膜性能を維持させることができる。

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、建築構造物、土木構造物、産業機器、輸送機器、交通標識等の基体の表面に、既存の塗膜の有無にかかわらず塗布することが可能である。特に、基体表面の水の接触角が60度以上ある基体上に造膜できることを特徴としており、好ましくは、水の接触角が70度以上ある基体上に造膜できること、より好ましくは、水の接触角が85度以上ある基体上に造膜できること、さらに好ましくは、水の接触角が80度以上ある基体上に造膜できることを特徴としている。基体としては、水の接触角が60度以上あれば特に制限されないが、例えば、有機基材または有機皮膜で覆われた基材が挙げられる。

本発明において「造膜できる」とは、以下のことをさす。横7cm×タテ15cm×厚み2mmの基体に、液深7cmまで基体を浸漬させ、引き上げ速度2mm/秒のディップ

ング操作により塗工した塗工面に、面積として85%以上塗膜を形成出来ることである。なお、ディッピング条件は次の通りである。温度 $25 \pm 10^{\circ}\text{C}$ (湿度 $65 \pm 30\%$ )の室内にて引き上げ速度2mm／秒で塗工し、べた付き感が無くなるまでそのまま室温で乾燥させる。

本発明のケイ素含有液状組成物の塗装方法としては、基体の表面に塗布して乾燥させ塗膜を形成させる方法があげられるが、塗布方法としてはエアゾール化して噴霧塗布するなど簡易な方法によることができる。もちろん通常の刷毛塗り、ローラー塗り、スプレー塗装、ロールコーティング、フローコーター等種々の方法により塗布することも可能である。

[0056] 本発明に係るケイ素含有液状組成物の塗布対象となる構造物とは、例えばトンネル、ダム、橋梁、タンク、煙突等の土木構造物、住宅、ビルなどの建築構造物、寺院、神社、石像、遺跡等の文化財、自動車、航空機、鉄道車両、船舶等の輸送機器、産業機器、交通標識、ガードレール等の屋外構造物である。なお、屋外構造物以外にも浴室や、調理室の壁面、更には家具、冷蔵庫、テレビ、エアコン等の外箱面、窓ガラスなど汚れやすいものも塗布対象として挙げられる。

### 実施例

[0057] 以下、実施例により、更に本発明を詳細に説明する。なお%は特にことわりのない限り重量%を示す。

#### (調製例1)

テトラメトキシシラン(三菱化学(株)製:以下TMOSと表す)を用いて、下記の配合割合で混合したのち、リフラックス状態で4時間加熱して加水分解縮合させた。

[0058] TMOS 253. 3重量部( $\text{SiO}_2$ 換算で100重量部)  
加水分解縮合触媒(アセチルアセトンアルミニウムの5%メタノール溶液)

38. 4重量部

エタノール 1407. 7重量部

イオン交換水 1657. 6重量部

この液中の $\text{SiO}_2$ 換算のケイ素含有量は、3. 0%である。

[0059] この組成物を下記のエタノール水溶液で希釈し無色透明のケイ素含有組成物-1

を調製した。

イオン交換水 5594. 6重量部

エタノール 3543. 9重量部

この液中の $\text{SiO}_2$ 換算のケイ素含有量は、0. 8%、メタノール濃度2. 0%、エタノール濃度39. 6%、水分量57. 6%である。

[0060] このケイ素含有組成物-1の危険物判定を、日本国消防法で規定されている危険物判定のための試験方法(危険物の規制に関する政令の第1条の3ー第1条の8、危険物の試験及び性状に関する省令)に準じて行った。このケイ素含有組成物-1中のアルコール成分は60%未満であり、(株)三菱化学安全科学研究所 北九州研究所に於いて、引火点(タグ密閉式)及び燃焼点(タグ開放式)を測定した結果、引火点は26°C、燃焼点29°Cであった。なお、60%エタノール水の引火点23°C、燃焼点23°Cである。これらの結果から、このケイ素含有組成物-1は日本国消防法の危険物に該当しないことがわかる。

また、光線透過率を測定したところ、100%であった。

[0061] (調製例2)

TMOSを用いて、下記の配合割合で混合したのち、リフラックス状態で4時間加熱して加水分解縮合させた。

TMOS 253. 3重量部( $\text{SiO}_2$ 換算で100重量部)

加水分解縮合触媒(アセチルアセトンアルミニウムの5%メタノール溶液)

38. 4重量部

エタノール 1407. 7重量部

イオン交換水 1657. 6重量部

この液中の $\text{SiO}_2$ 換算のケイ素含有量は、3. 0%である。

[0062] この組成物をイオン交換水9138. 5重量部で希釈し、無色透明のケイ素含有組成物-2を調製した。

この液中の $\text{SiO}_2$ 換算のケイ素含有量は、0. 8%、メタノール濃度2. 0%、エタノール濃度11. 3%、水分量85. 9%である。

また、光線透過率を測定したところ、100%であった。

## (調製例3)

先に得られたケイ素含有組成物-1とダイセル化学工業社製のアクリルシリコン樹脂カチオン性エマルジョン『CS-175』とを下記の比率で混合し「ケイ素含有液状組成物-A」を得た。

[0063]	ケイ素含有組成物-1	1000重量部
	CS-175	2.7重量部(固形分として)

このケイ素含有液状組成物-Aの光線透過率は、73.5%であった。

## (調製例4)

先に得られたケイ素含有組成物-2とダイセル化学工業社製のアクリルシリコン樹脂カチオン性エマルジョン『CS-175』及びELEMENTIS JAPAN社製の表面張力低下剤『ダプロW77』とを下記の比率で混合し、ケイ素含有液状組成物-Bを得た。

[0064]	ケイ素含有組成物-2	1000重量部
	CS-175	2.7重量部(固形分として)
	ダプロW77	5重量部

このケイ素含有液状組成物-Bの光線透過率は、73.5%であった。

## (調製例5)

TMOSを用いて、下記の配合割合で混合したのち、リフラックス状態で4時間加熱して加水分解縮合させた。

[0065]	TMOS	253.3重量部(SiO <sub>2</sub> 換算で100重量部)
	加水分解縮合触媒(アセチルアセトンアルミニウムの5%メタノール溶液)	
		38.4重量部
	イオン交換水	4704.2重量部

この液中のSiO<sub>2</sub>換算のケイ素含有量は、2.0%である。

[0066] この組成物をイオン交換水7491.1重量部で希釈し、無色透明のケイ素含有組成物-5を調製した。

この液中のSiO<sub>2</sub>換算のケイ素含有量は、0.8%、メタノール濃度2.0%、水分量97.2%である。

## (調製例6)

先に得られたケイ素含有組成物—5と、ダイセル化学工業社製のアクリルシリコン樹脂カチオン性エマルジョン『CS—175』及びELEMENTIS JAPAN社製の表面張力低下剤『ダプロW77』とを下記の比率で混合し、ケイ素含有液状組成物—Cを得た。

[0067]	ケイ素含有組成物—5	1000重量部
	CS—175	2. 7重量部(固形分として)
	ダプロW77	5重量部

このケイ素含有液状組成物—Cの光線透過率は、73. 5%であった。

(実施例1)

調製例3で得られたケイ素含有液状組成物—A 約350mlを、広口のポリ容器に入れ、これに後述する基材—0、基材—1、基材—2及び基材—3を浸漬し、速度2mm／secで引き上げた。その後、室温で24時間乾燥させて、基材上に塗膜を形成した。基材—3以外はハジキもなく塗工が可能であり、塗工した基材の表面のほぼ100%をケイ素含有液状組成物で覆うことができ、造膜することができた。塗膜と水の接触角は基材—0を用いた場合が48度、基材—1を用いた場合が40度、基材—2を用いた場合が45度であった。なお、基材—3上にはハジキのため塗膜が形成されず、ケイ素含有液状組成物が基材を覆っている面積は20%以下であり、造膜できなかった。暴露試験の△Lは基材—1を用いた場合が1. 6、基材—2を用いた場合が1. 3と非常に良好であった。また基材—0、1及び2を用いた場合の塗膜のテープ剥離試験は良好であった。

[0068] なお、基材としては下記のものを用いた。

基材—0；

日本テストパネル社製のフチズリガラス(150×70×2mm:JIS R3202)を十分洗浄、脱脂したものを基材—0とした。

この基材の水の接触角を測定したところ10度以下であった。

[0069] 基材—1：

日本テストパネル社製のフチズリガラス(150×70×2mm:JIS R3202)を十分洗浄、脱脂した後、ニチバン社製両面テープ「ナイスタック」幅10mmを、ガラスの長辺

側両端に剥離紙を含めて2重に貼った。テープ厚みは約300  $\mu$  mである。

このガラスにエスケー化研社製の水系アクリルシリコン塗料「エスケーコンポシリコン(白)」に、水を外枠で15%加えて希釀したものを約5ml載せ、平らになるようにガラス棒で伸ばして塗工した。未乾燥塗膜の膜厚は、約300  $\mu$  mである。

これを、室温で7日以上乾燥、硬化させ基材-1を得た。

この基材-1の水の接触角を測定したところ90度であった。

[0070] 基材-2;

基材-1の調製において、「エスケーコンポシリコン(白)」の代りに、同じくエスケー化研社製の溶剤系アクリル塗料「エスケーアクリルカラー(白)」に、トルエンを外枠で20%加えて希釀したものを同様の方法で塗工及び乾燥し、基材-2を得た。

この基材-2の水の接触角を測定したところ90度であった。

[0071] 基材-3;

基材-1の調製において、「エスケーコンポシリコン(白)」の代りに、同じくエスkee化研社製の溶剤系アクリル塗料「弾性カラーエナメル(白)」に、トルエンを外枠で20%加えて希釀したものを同様の方法で塗工及び乾燥し、基材-3を得た。

この基材-3の水の接触角を測定したところ92度であった。

[0072] また暴露試験は、JIS Z2381に規定する直接暴露試験法により行った。すなわち、前述の基材1-3のように、厚さ2mm×横7cm×縦15cmの試験片(ガラス)に市販の白塗料を塗工し、十分乾燥した基体を作成した。そしてその基体上に、本発明に係るケイ素含有液状組成物を塗工して乾燥し、暴露台に直接設置して白色度変化( $\Delta L$ 値)を経時で追跡した。暴露台は設置面から932mm、最も設置面に近い部分の高さも500mm以上取った。

[0073] 暴露角度は水平面から60度とし、北九州市八幡西区城石1-1 三菱化学(株)黒崎事業所の研究開発部門建屋(5階建て)の屋上に南向きに3ヶ月間設置した。暴露台は日陰や水滴落下などの影響を受けない場所に設置した。

白色度変化( $\Delta L$ )の測定には、日本電色社製 カラーチェッカー NR-1を用いた。標準白色板(日本電色社製 Calibration Board C/2° X=85. 32, Y=87. 08, Z=99. 35D65/10° X=82. 50, Y=87. 07, Z=90. 17)を用いて校

正した後、実暴露試験に供する前の塗膜のL値を測定し、標準白色板との明度差(L<sub>0</sub>)を求めた。暴露試験後に再びL値を測定して標準白色板との明度差(L)を求め、 $\Delta L = |L_0 - L|$ を算出した。

[0074] 塗膜の密着性の指標であるテープ剥離試験は、JIS Z1522に準じるセロハンテープを塗膜表面に貼り付け、消しゴム(JIS S6050)でこすってテープを密着させた後、1～2分後にテープの一端を持って垂直方向に一気に引き剥がすことにより行った。このときの塗膜の剥がれ状態を目視で観察し、はがれが認められないものを良好とした。

[0075] (実施例2)

調製例4で得られたケイ素含有液状組成物-B 約350mlを広口のポリ容器に入れ、これに基材-0、基材-1、基材-2及び基材-3を浸漬し、速度2mm/secで引き上げた。その後、室温で24時間乾燥させた。塗工した基材の表面のほぼ100%をケイ素含有液状組成物で覆うことができ、造膜することができた。水の接触角は基材-0を用いた場合が13度、基材-1を用いた場合が20度、基材-2を用いた場合が24度、基材-3を用いた場合が30度であった。暴露試験の $\Delta L$ は基材-1を用いた場合が1.6、基材-2を用いた場合が1.1、基材-3を用いた場合が1.5と非常に良好であった。塗膜のテープ剥離試験も良好であった。

[0076] (実施例3)

調製例6で得られたケイ素含有液状組成物-C 約350mlを広口のポリ容器に入れ、これに基材-1、基材-2及び基材-3を浸漬し、速度2mm/secで引き上げ、室温で24時間乾燥させた。基材-1と基材-2では、塗工した基材の表面のほぼ100%をケイ素含有液状組成物で覆うことができ、造膜することができた。水の接触角は、基材-1を用いた場合が20度、基材-2を用いた場合が20度であった。なお、基材-3はハジキのため塗膜が形成されず、ケイ素含有液状組成物が基材を覆っている面積は20%以下であり、造膜できなかった。暴露試験の $\Delta L$ は基材-1を用いた場合が3.2、基材-2を用いた場合が2.5と非常に良好であった。基材-1及び2を用いた場合のテープ剥離試験も良好であった。

[0077] (実施例4)

ケイ素含有液状組成物—Bを密閉できるガラス容器にいれ、50°Cの恒温槽に40日間収容した。次いで、このケイ素含有液状組成物—Bを用いて、実施例3と同様にして、基材—0、基材—1、基材—2及び基材—3にそれぞれ浸漬—引き上げによる塗布を行い、その後、室温で24時間乾燥させた。塗工した基材の表面のほぼ100%をケイ素含有液状組成物で覆うことができ、造膜することができた。水の接触角は基材—0を用いた場合が15度、基材—1を用いた場合が18度、基材—2を用いた場合が20度、基材—3を用いた場合が27度であった。塗膜のテープ剥離試験はいずれも良好であった。

[0078] (実施例5)

ケイ素含有液状組成物—Cを密閉できるガラス容器にいれ、50°Cの恒温槽に40日間収容した。次いで、このケイ素含有液状組成物—Cを用いて、実施例3と同様にして、基材—1、基材—2及び基材—3にそれぞれ浸漬—引き上げによる塗布を行い、室温で24時間乾燥させた。基材—1と基材—2では、塗工した基材の表面のほぼ100%をケイ素含有液状組成物で覆うことができ、造膜することができた。水の接触角は基材—1を用いた場合が18度、基材—2を用いた場合が17度であった。なお、基材—3はハジキのため塗膜が形成されず、ケイ素含有液状組成物が基材を覆っている面積は20%以下であり、造膜できなかった。基材—1及び2を用いた場合のテープ剥離試験も良好であった。

[0079] (比較例1)

調製例1で得られたケイ素含有組成物—1 約350mlを広口のポリ容器に入れ、これに基材—1、基材—2及び基材—3を浸漬し、2mm/secで引き上げ、室温で24時間乾燥させた。何れの基材もハジキのため塗膜は得られず、ケイ素含有液状組成物が基材を覆っている面積は20%以下であり、造膜できなかった。

(比較例2)

基材—1、基材—2及び基材—3に、何も塗工せずに暴露試験に供した。水の接触角は基材—1が90度、基材—2が90度、基材—3が92度であった。暴露試練の△Lは基材—1が8.2、基材—2が9.2、基材—3が10と非常に汚れが目立つ結果であった。

[0080] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れるこ

となく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2004年2月27日付けで出願された日本特許出願(特願2004-54383)に基づいており、その全体が引用により援用される。

### 産業上の利用可能性

[0081] 本発明によれば、構造物表面に既存の塗膜の有無にかかわらず、親水性で、耐汚染性、耐候性等に優れた塗膜を形成することができる。

## 請求の範囲

- [1] 水の濃度が50重量%以上であり、光線透過率が70%以上であるケイ素含有液状組成物であつて、該ケイ素含有液状組成物は、水の接触角が60度以上である基体上に造膜できる組成物であることを特徴とする、ケイ素含有液状組成物。
- [2] 基体が、有機基材または有機皮膜で覆われた基材であることを特徴とする請求項1に記載のケイ素含有液状組成物。
- [3] 下記の成分(A)～(E)を配合して成り、成分(A)の濃度がSiO<sub>2</sub>換算で6重量%以下であり、成分(C)の濃度が50重量%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のケイ素含有液状組成物。

成分(A) オルガノシリケートないしはそのオリゴマー

SiO<sub>2</sub>換算で100重量部

成分(B) 加水分解縮合触媒	0. 1～10重量部
成分(C) 水	100～50000重量部
成分(D) 有機溶剤	100～50000重量部
成分(E) 水性樹脂成分	固体分として10～1000重量部

- [4] 下記の成分(A)～(E)を配合して成り、成分(A)の濃度がSiO<sub>2</sub>換算で6重量%以下であり、成分(C)の濃度が50重量%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のケイ素含有液状組成物。

成分(A) オルガノシリケートないしはそのオリゴマー

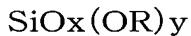
SiO<sub>2</sub>換算で100重量部

成分(B) 加水分解縮合触媒	0. 5～5重量部
成分(C) 水	500～25000重量部
成分(D) 有機溶剤	200～10000重量部
成分(E) 水性樹脂成分	固体分として10～1000重量部

- [5] 成分(F)として表面張力低下剤を0. 1～2. 0重量%の濃度で含有していることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のケイ素含有液状組成物。

- [6] 成分(E)が、水性エマルジョンであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のケイ素含有液状組成物。

- [7] 成分(E)が、(メタ)アクリル樹脂系、スチレンーアクリル樹脂系、アクリルシリコン樹脂系、フッ素樹脂系、ウレタン樹脂系及びウレタンーアクリル樹脂系より選ばれた水性エマルジョンであることを特徴とする請求項6に記載のケイ素含有液状組成物。
- [8] 成分(A)がメチルシリケートないしはそのオリゴマーであることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載のケイ素含有液状組成物。
- [9] 成分(A)が下記示性式で表されるものであることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載のケイ素含有液状組成物。



(但し、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $1.6 \leq y \leq 4$ 、 $2x+y=4$ )

- [10] 下記の成分(A)～(E)を配合して成り、成分(A)の濃度が $\text{SiO}_2$ 換算で6重量%以下であり、成分(C)の濃度が50重量%以上であることを特徴とするケイ素含有液状組成物。

成分(A) オルガノシリケートないしはそのオリゴマー

$\text{SiO}_2$ 換算で100重量部

成分(B) 加水分解縮合触媒	0.1～10重量部
成分(C) 水	100～50000重量部
成分(D) 有機溶剤	100～50000重量部
成分(E) 水性樹脂成分	固形分として10～1000重量部

- [11] 下記の成分(A)～(E)を配合して成り、成分(A)の濃度が $\text{SiO}_2$ 換算で6重量%以下であり、成分(C)の濃度が50重量%以上であることを特徴とするケイ素含有液状組成物。

成分(A) オルガノシリケートないしはそのオリゴマー

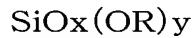
$\text{SiO}_2$ 換算で100重量部

成分(B) 加水分解縮合触媒	0.5～5重量部
成分(C) 水	500～25000重量部
成分(D) 有機溶剤	200～10000重量部
成分(E) 水性樹脂成分	固形分として10～1000重量部

- [12] 成分(F)として表面張力低下剤を0.1～2.0重量%の濃度で含有していることを

特徴とする請求項10又は11に記載のケイ素含有液状組成物。

- [13] 成分(A)が下記示性式で表されるものであることを特徴とする請求項10ないし12のいずれか1項に記載のケイ素含有液状組成物。



(但し、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $1.6 \leq y \leq 4$ 、 $2x+y=4$ )

- [14] 成分(A)～成分(D)を、成分(A)の濃度が $\text{SiO}_2$ 換算で2～6重量%となるように配合して成分(A)を加水分解縮合させたのち、成分(C)及び／又は成分(D)を加えて2重量倍以上に稀釀し、これに成分(E)又は成分(E)及び成分(F)を添加することを特徴とする請求項1ないし13のいずれか1項に記載のケイ素含有液状組成物の製造方法。

- [15] 請求項1ないし13のいずれか1項に記載のケイ素含有液状組成物を、基体の表面に塗布して乾燥させ塗膜を形成させることを特徴とする塗装方法。

- [16] 請求項1ないし13のいずれか1項に記載のケイ素含有液状組成物を基体に塗布して形成した塗膜。

- [17] 無色透明であることを特徴とする請求項16に記載の塗膜。

- [18] 水の接触角が $60^\circ$ 以下であることを特徴とする請求項16又は17に記載の塗膜。

- [19] 下記の暴露試験法により暴露試験した塗膜の白色度変化( $\Delta L$ )が、5以下であることを特徴とする請求項16ないし18のいずれか1項に記載の塗膜。

(暴露試験法)JIS Z2381直接暴露試験法に従い、3ヶ月間、屋外暴露試験を実施する。但し、暴露角度は、水平面から60度とする。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003170

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, B05D7/24, C08K3/20, 5/00, 5/5415, C09D5/00, 5/02,  
7/12, 183/02, 201/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, B05D7/24, C08K3/20, 5/00, 5/5415, C09D5/00, 5/02,  
7/12, 183/02, 201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-173642 A (Tama Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 June, 2002 (21.06.02), Claims; Par. Nos. [0024] to [0047] (Family: none)	1-2, 8-9, 15-19
A	JP 2000-327996 A (Dainippon Shikizai Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims (Family: none)	1-19
A	JP 10-202177 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims (Family: none)	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 May, 2005 (12.05.05)

Date of mailing of the international search report  
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003170

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-183902 A (Dow Corning Corp.) , 15 July, 1997 (15.07.97) , Claims & EP 780421 A2 & AU 9675472 A & KR 97042845 A & US 5807921 A	1-19
A	JP 7-136584 A (Kansai Paint Co., Ltd.) , 30 May, 1995 (30.05.95) , Claims (Family: none)	1-19

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L101/00, B05D7/24, C08K3/20, 5/00, 5/5415, C09D5/00, 5/02, 7/12, 183/02, 201/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L101/00, B05D7/24, C08K3/20, 5/00, 5/5415, C09D5/00, 5/02, 7/12, 183/02, 201/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-173642 A (多摩化学工業株式会社) 2002.06.21, 特許請求の範囲、段落【0024】-【0047】 (ファミリーなし)	1-2, 8-9, 15-19
A	JP 2000-327996 A (大日本色材工業株式会社) 2000.11.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

12.05.2005

## 国際調査報告の発送日

31.05.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

佐々木 秀次

4J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-202177 A (関西ペイント株式会社) 1998. 08. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 9-183902 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1997. 07. 15, 特許請求の範囲 & EP 780421 A2 & AU 9675472 A & KR 97042845 A & US 5807921 A	1-19
A	JP 7-136584 A (関西ペイント株式会社) 1995. 05. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19